

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

ПАЛЬВАЛЬ ІРИНА МИКОЛАЇВНА

УДК 544.032.732

**ІОННА АСОЦІАЦІЯ ПІКРАТІВ З КАТІОНАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ
В РОЗЧИННИКАХ З НИЗЬКОЮ ТА СЕРЕДНЬОЮ
ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Мchedлов-Петросян Микола Отарович,
Харківський національний університет імені
В.Н. Каразіна,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка
Національної Академії наук України (м. Київ),
завідувач лабораторією електрохімії вуглецевих та
неорганічних наноматеріалів

кандидат хімічних наук, професор НТУ “ХПІ”
Булавін Віктор Іванович,
Національний технічний університет “Харківський
політехнічний інститут”, завідувач кафедри загальної
та неорганічної хімії

Захист відбудеться «30» червня 2015 р. о 12 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «26» травня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
к.х.н., доц.

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із найважливіших напрямків теорії розчинів є вивчення іонних рівноваг та їх впливу на властивості рідких систем. Відомі роботи, які свідчать про те, що навіть у деяких водних розчинах помітна частина електроліту знаходиться в вигляді іонних пар. А в багатьох неводних розчинах електролітів асоціація стає домінуючим фактором. Процеси асоціації вивчаються досить довго, але не всі проблеми ще розв'язані. Особливо багато залишається питань при вивченні властивостей розчинів електролітів в середовищах із низькими діелектричними проникностями, які посідають особливе місце серед інших неводних розчинників.

Оскільки в таких середовищах розчинність багатьох неорганічних солей обмежена, для досліджень розчинів використовують тетраалкіламонійні солі. В іонах тетраалкіламонію поєднуються великий розмір і симетрична форма із делокалізованим зарядом, а специфічні взаємодії з молекулами розчинника та з іншими іонами у них виражені слабо або відсутні зовсім. Серед солей тетраалкіламонію особливе місце посідають пікрати. Віддавна пікрат-іон розглядали як приклад іона, який змінює свій електронний спектр поглинання внаслідок утворення іонних асоціатів. Пікрати та інші солі тетраалкіламонію багаторазово вивчалися у роботах Вальдена, Фуосса та Крауса, Міщенко та Полторацького, Сухотина, Ізмайлова та Гуревич, Кортюма і Андрусова, Смаговського, Фіалкова, Кольтгофа, Бош і співроб. та ін.

В літературі існує велика кількість даних із асоціації пікратів тетраалкіламонію, які одержані шляхом вимірювань електричної провідності (ЕП). Дуже багато значень констант асоціації для пікрату тетра-*n*-бутиламонію (*n*-Bu₄NPic). Особливо сильно різняться між собою дані різних авторів для середовищ із низькою діелектричною проникністю.

При кондуктометричному дослідженні таких середовищ у літературі можна виявити два підходи: 1) прямий спільний розрахунок трьох параметрів: константи асоціації, граничної молярної ЕП та відстані найбільшого зближення – та 2) використання правила Вальдена для знаходження значення граничної молярної ЕП. Як відомо, перший підхід дає звичайно істотно більш низькі значення граничної молярної ЕП та константи асоціації, а другий – більш високі.

Ця проблема носить загальний характер і потребує остаточного вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною планових досліджень, які проводились та проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у рамках держбюджетних тем «Хімічні процеси у розчинах, що містять самоасоційовані молекулярні ансамблі, супрамолекули та складні нанорозмірні частинки», № держреєстрації 0107U000661, «Кислотність, сольватація та асоціативні рівноваги у неводних та організованих розчинах, нанорозмірних дисперсіях та супрамолекулярних системах», № держреєстрації 0110U001454 та «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі» № держреєстрації 0112U008338.

Метою дисертації був пошук моделі опису іонних рівноваг на підставі одержаних кондуктометричних даних в розчинах електролітів, іони яких не здатні до специфічних взаємодій, в апротонних середовищах із низькою та середньою діелектричною проникністю.

Як електроліти були обрані пікрат тетра-*n*-бутиламонію та деякі інші пікрати в сумішах ацетон – *n*-бутилацетат та ацетон – *n*-гексан.

Для досягнення поставленої мети передбачалось вирішити наступні **задачі**:

1. Отримати набір фореограм для пікрату тетра-*n*-бутиламонію в сумішах ацетон – *n*-бутилацетат і знайти адекватну модель опису іонних рівноваг у цих системах. Розрахувати константи іонних рівноваг.

2. Провести аналогічне дослідження для пікрату тетра-*n*-бутиламонію в сумішах ацетон – *n*-гексан змінного складу та по обраній моделі опису іонних рівноваг розрахувати константи асоціації.

3. Вивчити вплив катіонів різної природи (тетраалкіламонію, катіони металів різної зарядності) на електронний спектр поглинання іона пікрату.

4. Визначити константи асоціації пікрату тетра-*n*-бутиламонію в розчинниках із низькою та середньою діелектричною проникністю спектрофотометричним методом.

5. Порівняти значення констант асоціації пікрату тетра-*n*-бутиламонію та калію, одержаних двома методами.

Об'єкти дослідження – іонні рівноваги пікрату з тетра-*n*-бутиламонієм та деякими іншими катіонами в системах ацетон – *n*-бутилацетат і ацетон – *n*-гексан.

Предмет дослідження – пошук моделі опису іонних рівноваг на підставі одержаних кондуктометричних даних в розчинах електролітів, іони яких не здатні до специфічних взаємодій, в середовищах із низькою та середньою діелектричною проникністю; вивчення впливу добавок солей металів на електронний спектр поглинання пікрату тетра-*n*-бутиламонію в змішаних розчинниках.

Методи дослідження – для визначення характеристик іонних рівноваг застосовано спектрофотометричний та кондуктометричний методи. Для опису властивостей концентрованого розчину пікрату тетра-*n*-бутиламонію в *n*-бутилацетаті використано метод динамічного розсіювання світла.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше підхід Ходжо до обробки кондуктометричних даних реалізовано в поєднанні з рівнянням Лі–Уїтона та дослідженням іонних рівноваг у бінарних рідких сумішах змінного складу.

2. Модель іонних рівноваг, яка враховує утворення не тільки іонних пар, але й іонних трійників, дозволяє описати експериментальні дані в розчинниках із діелектричною проникністю менш 7 при відсутності мінімуму на фореограмах.

3. Вперше вдалося визначити константу асоціації іонів пікрату та тетра-*n*-бутиламонію методом спектрофотометрії.

4. Виявлено вплив іонів металів різної зарядності на електронний спектр поглинання пікрату тетра-*n*-бутиламонію в розчинниках із низькою діелектричною проникністю.

Наукове та практичне значення роботи:

1. Запропонований підхід до опису іонних рівноваг в розчинниках із низькою діелектричною проникністю сприяє розв'язанню проблеми обробки

кондуктометричних даних.

2. Показана некоректність використання добутку Вальдена для розрахунку граничної молярної електричної провідності в середовищах із низькою діелектричною проникністю.

3. Вивчення іонних рівноваг, що відбуваються в розчинах електролітів при додаванні до них інших солей, може бути основою для кількісної оцінки рівноваг сольового обміну.

Особистий внесок здобувача полягає в експериментальному дослідженні іонних рівноваг пікратів з катіонами різної природи в розчинниках із низькою та середньою діелектричною проникністю, обробці одержаних даних та обговоренні результатів. Внесок автора в публікаціях, виконаних в співавторстві, полягає у виконанні основної частини експерименту, обробці даних, участі у написанні статей. Постановку задач дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено разом з науковим керівником, д.х.н., проф. М.О. Мchedловим-Петросяном, а також із к.х.н., доц. О.В. Лебідем.

Спектрофотометричне вимірювання константи обміну між додецилсульфатом натрію та пікратом тетра-*n*-бутиламонія в суміші 20 (мас.) % пропан-2-олу з толуолом та очищення розчинників проведено разом із О.М. Никифоровою, інженером I категорії кафедри фізичної хімії ХНУ імені В.Н. Каразіна. Автор висловлює подяку к.х.н. О.В. Лебідю, доценту кафедри фізичної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, за проведення квантово-хімічних розрахунків, а також за допомогу в проведенні спектрофотометричних та кондуктометричних розрахунків; к.х.н. В.Г. Панченко, доценту кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, та к.х.н. О.М. Калугіну, професору тієї ж кафедри, П.В. Єфімову, ст. викладачу кафедри теоретичної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, за допомогу при вимірюванні електричної провідності розчинів електролітів, д.х.н. Н.О. Водолазькій, професору кафедри фізичної хімії ХНУ імені В.Н. Каразіна, за допомогу в проведенні розрахунків константи зв'язування між пікриноювою кислотою та міцелами додецилсульфату натрію у воді, к.х.н. Л.В. Кутузовій (м. Байройт, Німеччина) за проведення динамічного розсіювання світла розчином пікрату тетра-*n*-бутиламонію, д.х.н., проф. Л.П. Логіновій – за надання препарату додецилсульфату магнію, к.х.н., доц. В.Г. Панченко – за надання препарату тетрафенілборату натрію.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на III Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2002 р.), I Регіональній конференції молодих вчених “Сучасні питання матеріалознавства” (Харків, 2002 р.), IV Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2003 р.), VII Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2006 р.), Міжнародній конференції з нагоди 100-річчя зі дня народження М.А. Ізмайлова «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials» (Харків, 2007 р.), Міжнародній конференції з нагоди 80-річчя НДІ хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна та 100-річчя з дня народження Д.Н. Грицана “Сучасні проблеми фізичної хімії та електрохімії розчинів” (Харків, 2009 р.).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційного дослідження повністю викладено у 12 наукових працях, з них 6 статей у наукових фахових журналах та 6 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 250 сторінках, включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаної літератури (248 джерела), список авторських публікацій та три додатки. Робота містить 45 рисунків і 16 таблиць, а також додатки на 70 сторінках, які складаються із 4 рисунків та 67 таблиць.

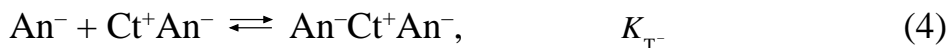
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та задачі роботи, визначено предмет, об'єкти та методи дослідження, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертації, в якому проаналізовано розвиток теорій опису концентраційної залежності електричної провідності розчинів електролітів та її зв'язок із властивостями розчинника, наведено способи визначення констант асоціації до іонних пар та іонних трійників із кондуктометричних даних. Також обґрунтовано вибір об'єкту, предмету та методів дослідження і сформульовано основні напрямки роботи.

В **другому розділі** наведено методики синтезу досліджених пікратів, приготування розчинів для спектрофотометричних, потенціометричних і кондуктометричних досліджень. На прикладі пікринової кислоти та пікрату тетраетиламонію перевірено можливість адсорбції пікратів на склі. За методиками, описаними в літературі, виміряно густину, в'язкість та діелектричну проникність деяких змішаних розчинників при температурі 25,0 °C. Усі склади змішаних розчинників наведено у масових відсотках.

Третій розділ присвячено кондуктометричному дослідженню поведінки $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в сумішах розчинників, обґрунтуванню вибору адекватної моделі опису іонних рівноваг у розчинах електролітів. Розглянуто наступні рівноваги:



Кондуктометричні дослідження проводили за стандартною методикою. Питому електропровідність обчислювали із урахуванням провідності розчинника. В усіх випадках робили деякі припущення: 1) коефіцієнти активності незаряджених частинок (іонних пар та квадруполей) прирівнювали до одиниці: $f_{\text{ass}} = f_{\text{Q}} = 1$; 2) значення констант рівноваг утворення аніонних та катіонних трійників (рівн. 3 і 4) вважали однаковими: $K_{\text{T}}^+ = K_{\text{T}}^- = K_{\text{T}}$; таким чином, концентрації частинок $\text{Ct}^+\text{An}^-\text{Ct}^+$ та $\text{An}^-\text{Ct}^+\text{An}^-$ однакові, тому 3) замість чотирьох значень молярної

електропровідності знаходили два: $\Lambda_0 (= \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-)$ та $\Lambda_0^T (= \Lambda_0^{T+} + \Lambda_0^{T-})$. Обробку всіх кондуктометричних даних проводили з використанням нелінійного методу найменших квадратів за алгоритмом Нелдера–Міда (симплекс) шляхом многопараметрової мінімізації. Як рівняння електропровідності використовували рівняння Лі–Уїтона для симетричних, несиметричних та змішаних електролітів, коефіцієнти активності обчислювали за другим наближенням Дебая–Хюкеля.

На фореограмі пікрату тетра-*n*-бутиламонію (*n*-Bu₄NPic) в *n*-бутилацетаті (*n*-БА) (відносна діелектрична проникність $\varepsilon_r = 5,10$) з'являється мінімум (рис. 1), що свідчить про ймовірне існування в розчині іонних трійників. При початковій обробці даних із урахуванням лише утворення іонних пар (рівн. 2) шляхом трьохпараметрової оптимізації (константа асоціації K_{ass} , гранична молярна електропровідність Λ_0 та відстань найменшого зближення іонів R) отримали наступні значення: $\lg K_{ass} = 5,17 \pm 0,05$, $\Lambda_0 = 4,12 \pm 0,01$ См·см²·моль⁻¹, $R = 2,49 \pm 0,13$ нм. Ці величини $\lg K_{ass}$ та Λ_0 досить низькі. Згідно із залежністю, одержаною Мелвін-Хьюзом, $\lg K_{ass} = -0,457 + 46,0/\varepsilon_r$, величина $\lg K_{ass}$ має бути 8,56.

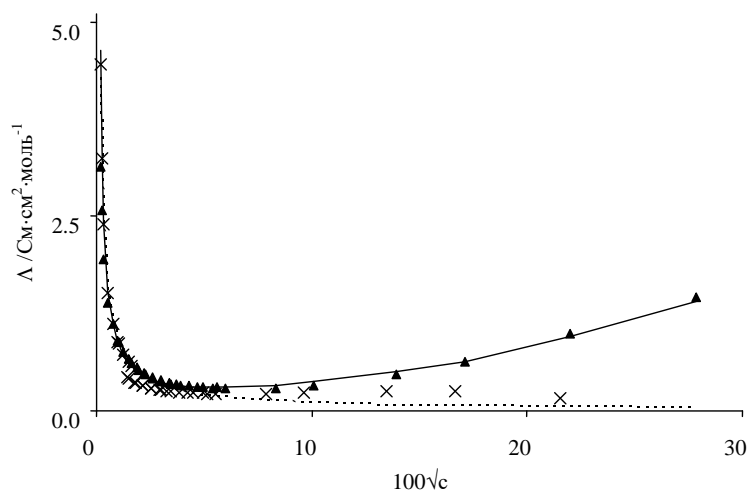


Рис. 1. Фореограмма *n*-Bu₄NPic в *n*-БА ($\varepsilon_r = 5,10$, $\eta = 0,672 \times 10^{-3}$ Па·с): \blacktriangle – експериментальні дані, 25,0 °С; ---- за моделлю 1 – 1-асоціації; — із урахуванням утворення іонних трійників; \times – із урахуванням утворення іонних трійників та квадруполей.

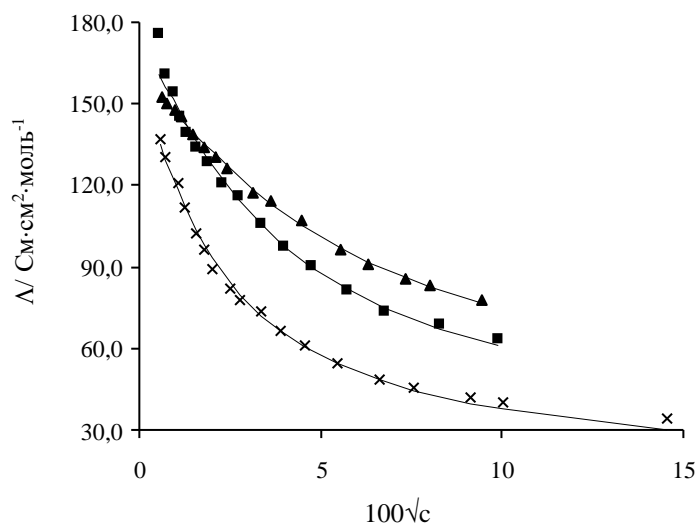
Потім розрахунки повторювали після попередньої оцінки Λ_0 за правилом Вальдена ($\Lambda_0 \eta = const$), $\Lambda_0 = 68,94$ См·см²·моль⁻¹. Для визначення величини $(\Lambda_0 \eta)$ використовували дані для *n*-Bu₄NPic в ацетоні Рейнольдса та Крауса¹. В результаті отримали значення $\lg K_{ass} = 8,46$, що добре узгоджується із залежністю Мелвін-Хьюза. Такі два підходи до розрахунку Λ_0 та K_{ass} і, як наслідок, різні значення Λ_0 та K_{ass} досить часто зустрічаються в літературі.

В сумішах ацетон – *n*-БА та ацетон – *n*-гексан в інтервалі відносних діелектричних проникностей від $\varepsilon_r = 20,56$ до 5,10 та концентрацій від $0,3 \times 10^{-4}$ до $7,8 \times 10^{-2}$ М представлений набір фореограм для *n*-Bu₄NPic (деякі з них наведені на рис. 2, 3). На підставі цього матеріалу проведений пошук адекватної моделі опису іонних рівноваг, яка дозволяє навіть у відсутності мінімуму на фореограмі в розчинниках із $\varepsilon_r < 7$ виявляти утворення не тільки іонних пар, але й іонних

¹ Reynolds M.B. Properties of electrolytic solutions. XXXIII. Conductance of some salts acetone at 25°C / M.B. Reynolds, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, №5. – P. 1709-1713.

трійників. Згідно із запропонованою моделлю, утворення трійників стає помітним при концентраціях вище, ніж це передбачається за критерієм Фуосса.

Рис. 2. Фореограма n -Bu₄NPic в сумішах ацетон – n -гексан, 25,0 °C:
 ▲ – 80 % (мас.) ацетону ($\varepsilon_r = 15,23$, $\eta = 0,2896 \times 10^{-3}$ Па·с);
 ■ – 70 % (мас.) ацетону ($\varepsilon_r = 12,88$, $\eta = 0,2851 \times 10^{-3}$ Па·с);
 × – 60 % (мас.) ацетону ($\varepsilon_r = 10,72$, $\eta = 0,2818 \times 10^{-3}$ Па·с);
 — з використанням моделі 1 – 1 асоціації.



В усіх сумішах розрахунки починали, використовуючи модель 1 – 1-асоціації за трьох- і двохпараметровою оптимізацією. Потім обробку даних повторювали із урахуванням утворення іонних трійників, за винятком двох сумішей ацетон – n -гексан із вмістом ацетону 80 та 70 % (мас.) (рис. 2), а також чистого ацетону через достатньо високі значення ε_r . В цьому випадку до параметрів, що оптимізуються, додаються ще константа утворення трійників K_T та гранична молярна електропровідність іонних трійників Λ_0^T . Розрахунки проводили за чотирьох-, трьох- та двохпараметровою оптимізацією. Результати розрахунків наведені в табл. 1.

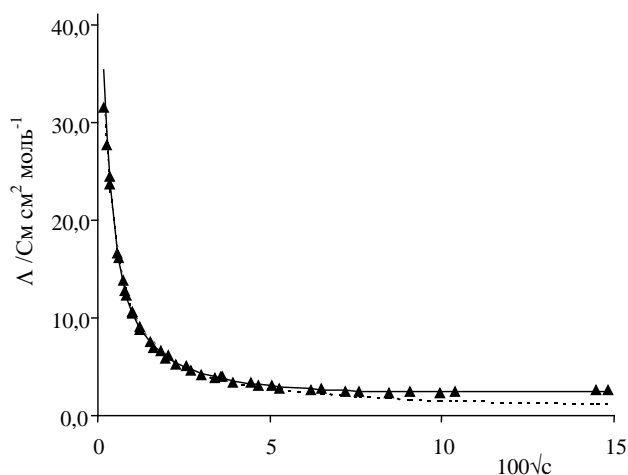


Рис. 3. Фореограма n -Bu₄NPic в суміші 12,5 % (мас.) ацетону – 87,5 % n -БА ($\varepsilon_r = 6,68$, $\eta = 0,8638 \times 10^{-3}$ Па·с): ▲ – дані експерименту, 25,0 °C; — із урахуванням утворення іонних трійників; ---- за моделлю 1 – 1-асоціації.

При обробці кондуктометричних даних підхід Ходжо $\Lambda_0^T = 0,693\Lambda_0$ суміщений з рівнянням Лі–Уїтона. А оскільки наші розрахунки показали незначний вплив величини R на кінцевий

результат, то для узгодженості з системами розчинників оптимізацію проводили, приймаючи $R = 1,6$ нм для сумішей ацетон – n -БА та $R = 1,0$ нм для двох сумішей ацетон – n -гексан.

Таблиця 1

**Граничні молярні електропровідності та константи рівноваг *n*-Bu₄NРіс в сумішах ацетон – *n*-БА
та ацетон – *n*-гексан (25,0 °С)**

Розчинник	ε_r	$\Lambda_0 / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$(\Lambda_0 \eta) / \text{См дин с моль}^{-1}$	$\Lambda_0^T / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	$\lg K_T$	$\lg K_Q$
Ацетон ^а	20,56	152,4±0,2	46,17	—	1,93±0,02	—	—
40 % ацетону – 60 % <i>n</i> -БА	10,97	98,3±1,9	45,13	—	3,54±0,04	—	—
25 % ацетону – 75 % <i>n</i> -БА	9,07	88,3±1,4	46,13	—	4,00±0,03	—	—
12,5 % ацетону – 87,5 % <i>n</i> -БА	6,68	52,9±0,8	31,32	36,6	5,40±0,01	1,99±0,05	—
<i>n</i> -БА	5,10	66,64	45,85	46,18	7,82±0,02	2,55±0,05	–4,6±1,2
80 % ацетону – 20 % <i>n</i> -гексану	15,23	158,8±1,1	46,0	—	2,50±0,02	—	—
70 % ацетону – 30 % <i>n</i> - гексану	12,88	170,4±2,9	48,6	—	2,95±0,03	—	—
60 % ацетону – 40 % <i>n</i> - гексану	10,72	150,4±2,0	42,4	104,0±4,0	3,40±0,03	0,69±0,15	
50 % ацетону – 50 % <i>n</i> - гексану	8,76	161,9±0,1	45,3	108,7±0,5	4,187±0,004	2,03±0,13	
40 % ацетону – 60 % <i>n</i> - гексану	6,99	125,5±3,4	35,0	86,9±0,2	4,99±0,03	1,89±0,07	—
27 % ацетону – 73 % <i>n</i> - гексану	4,99	90±6	25,4	49,6±0,2	6,60±0,06	2,37±0,06	—

Обробка даних з електропровідності $n\text{-Bu}_4\text{NPr}$ в системах розчинників ацетон – $n\text{-BA}$ та ацетон – $n\text{-гексан}$ в інтервалі концентрацій ($c = 3 \times 10^{-5} - 0,02 \text{ M}$) та ε_r від 20,56 до (4,99 – 5,10) дозволяє виявити деякі закономірності. При $\varepsilon_r > 10$ (суміші 40 % ацетону – 60 % $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 10,97$) та 60 % ацетону – 40 % $n\text{-гексану}$ ($\varepsilon_r = 10,72$)) утворенням іонних трійників можна знехтувати та обробляти експериментальні дані за моделлю 1 – 1 асоціації (рис. 2).

При $\varepsilon_r = 8,8 - 9,1$ (суміші 25 % ацетону – 75 % $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 9,07$) та 50 % ацетону – 50 % в $n\text{-гексані}$ ($\varepsilon_r = 8,76$)) розрахунок величин Λ_0 та K_{ass} із урахуванням утворення іонних трійників та без них призводить до майже однакових значень. Але сумісна оцінка K_{ass} та K_T поліпшує результати обробки експериментальних даних. Цей діапазон ДП можна розглядати як проміжний. Значення добутку Вальдена в сумішах ацетон – $n\text{-BA}$ залишається практично постійним, в системі ацетон – $n\text{-гексан}$ розкид значень дещо більший.

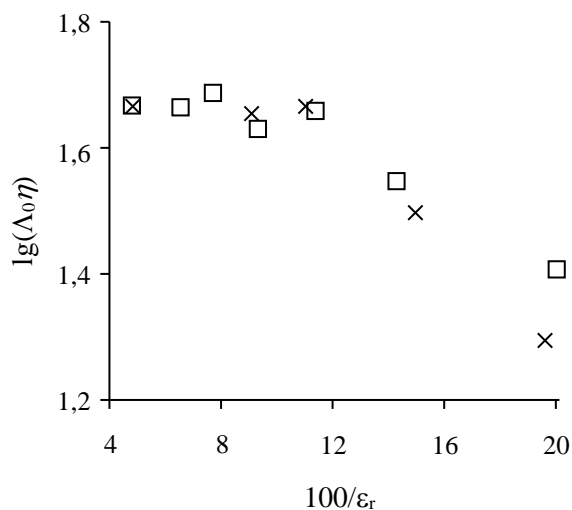
При $\varepsilon_r = 6,7 - 7,0$ (суміші 12,5 % ацетону – 87,5 % $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 6,68$) та 40 % ацетону – 60 % $n\text{-гексану}$ ($\varepsilon_r = 6,99$)) на фореограмі мінімум відсутній. Але врахування рівноваги утворення трійників необхідне, тому що це дозволяє краще описати експериментальні дані (рис. 3). Значення $\lg K_T$ дорівнюють 1,9 – 2,0. Для попереднього обчислення величини Λ_0 використовували ще два способи: правило Вальдена та екстраполяцію залежності $\lg(\Lambda_0\eta) = f(\varepsilon_r^{-1})$ (рис. 4) за даними, одержаними в попередніх сумішах (для солі в чистому $n\text{-BA}$ Λ_0 дорівнює 66,64 та 28,71 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ відповідно). Перший спосіб привів до досить задовільних результатів, тоді як другий до даних, що погано описують експеримент.

Рис. 4. Залежність $\lg(\Lambda_0\eta)$ розчинів $n\text{-Bu}_4\text{NPr}$ від $100/\varepsilon_r$: \times – ацетон – $n\text{-BA}$; \square – ацетон – $n\text{-гексан}$.

При ε_r близько 5 ($n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 5,10$) та суміш 27 % ацетону – 73 % $n\text{-гексану}$ ($\varepsilon_r = 4,99$) на фореограмі видно виразний мінімум (рис. 1), та обробка даних без урахування утворення іонних трійників некоректна. одержані константи утворення таких частинок вище 10^2 (табл. 1).

Величини констант асоціації в цих двох майже ізоелектричних розчинниках розрізняються на 0,5 логарифмічних одиниць (7,10 та 6,60 відповідно). Ймовірно, присутність більш полярного розчинника (ацетону), який краще сольватує іони, в середовищах з однаковими (або майже однаковими) величинами ε_r призводить до зниження величини $\lg K_{ass}$.

Застосування бінарних апротонних сумішей зі значенням ε_r , що поступово змінюється, а також ізов'язкістних розчинників вказує на зниження добутку



Вальдена при $\varepsilon_r \leq 7$. Таким чином, доведено неправомірність використання правила Вальдена в розчинниках з низькою діелектричною проникністю.

Для перевірки гіпотези утворення в розчинниках з низьким значенням ДП іонних квадруполь (рівн. (5)) використовували лише *n*-БА. Проводили ряд розрахунків за трьохпараметровою оптимізацією (K_{ass} , K_T , K_Q) після попереднього знаходження значення Λ_0 двома способами (правило Вальдена і екстраполяція залежності $\lg(\Lambda_0\eta) = f(\varepsilon_r^{-1})$ (рис. 4)). Значення, що добре описують експериментальні дані, досягаються, якщо в розрахунках використовують величину Λ_0 , знайдену за правилом Вальдена, але невизначеність $\lg K_Q$ висока. Остаточні значення $\lg K_{ass}$ та $\lg K_T$ майже однакові при розрахунках з квадрупольми і без них. Одержані при обробці даних результати не можуть ані підтвердити, ані спростувати присутність квадруполь в розчині *n*-Bu₄NPic в *n*-БА. Метод динамічного розсіювання світла підтвердив відсутність в *n*-БА крупних агрегатів (з діаметром ≥ 2 нм). Моделювання геометрії у вакуумі методом АМ1 (к.х.н. О.В. Лебідь) також показує, що одержаний діаметр частинок відповідає максимальному розміру для іонної пари в вакуумі.

За методикою, запропонованою Є.М. Кузнецовою², отримали значення граничної молярної електричної провідності *n*-Bu₄NPic в *n*-БА в межах від 83,82 до 88,54 См·см²·моль⁻¹.

В обох вивчених системах розчинників одержані нами залежності $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ для *n*-Bu₄NPic лінійні (рис. 5). В системі ацетон – *n*-БА залежність вдало описується рівнянням $\lg K_{ass} = 0,269 + 34,63\varepsilon_r^{-1}$, а в системі ацетон – *n*-гексан – $\lg K_{ass} = 0,521 + 30,84\varepsilon_r^{-1}$. У той же час використання рівняння, виведеного Мелвін-Хьюзом, призводить до досить високого значення $\lg K_{ass} = 8,56$ в *n*-БА та $\lg K_{ass} = 8,76$ в суміші 27 % ацетону в *n*-гексані.

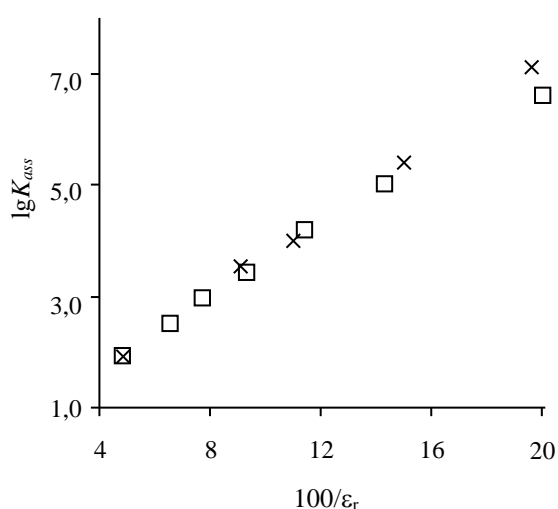


Рис. 5. Залежність $\lg K_{ass}$ *n*-Bu₄NPic від $100/\varepsilon_r$: × – ацетон – *n*-БА; □ – ацетон – *n*-гексан.

Використання іону пікрату з іншими катіонами дає можливість перевірити запроповану в роботі модель обробки кондуктометричних даних. Для цього обрали таку суміш ацетону з *n*-гексаном, де обробку даних можна проводити як із залученням урахування утворення іонних трійників, так і тільки за моделлю 1 – 1

² Кузнецова Е.М. Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многоатомных анионов в различных растворителях при 298,15 К / Е.М. Кузнецова // Ж. физ. химии. – 2005. – Т. 79, №7. – С. 1244-1249.

асоціації. В табл. 2 наведено одержані константи асоціації пікрату з катіонами тетраетил-, цетилтриметиламонію та *N*-цетилпіридинію в суміші 50 % ацетону – 50 % *n*-гексану ($\varepsilon_r = 8,76$). Фореограми цих пікратів описуються практично однаково задовільно як з урахуванням іонних трійників, так і без них.

Таблиця 2

Граничні молярні електропровідності та константи рівноваги Et₄NPic, СТАPic, CPPic та Bu₄NPic в суміші 50 % ацетону – 50 % *n*-гексану при 25,0 °C

Сіль	$\Lambda_0 / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$\Lambda_0 \eta / \text{См дин с моль}^{-1}$	$\Lambda_0^T / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	$\lg K_T$	$R / \text{нм}$
Et ₄ NPic	195±3	54,6	131±1	4,21±0,02	1,3±0,3	1,1
Bu ₄ NPic	161,9±0,1	45,3	108,7±0,5	4,187±0,004	2,03±0,13	1,2
СТAPic	131,5±0,4	36,8	74±4	4,44±0,01	2,05±0,13	1,2
CPPic	143,4±0,3	40,2	105±8	4,48±0,01	1,8±0,4	1,2

В протолітичному розчиннику, 1-октанолі ($\varepsilon_r = 9,85$), експериментальні кондуктометричні дані для *n*-Bu₄NPic добре описуються моделлю 1 – 1 асоціації без залучення гіпотези трійників. Значення $\lg K_{ass}$ задовільно ($\pm(0,2-0,3)$ логарифмічні одиниці) узгоджується з залежністю $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ для системи ацетон – *n*-БА, але із залежності $\lg(\Lambda_0 \eta) = f(\varepsilon_r^{-1})$ дані для цього розчинника випадають.

У цілому розвинений в дисертації підхід дозволяє зрозуміти цілий ряд неузгодженостей і протиріч в наявних на сьогоднішній день літературних даних для апротонних середовищ з низькими та середніми діелектричними проникностями.

В четвертому розділі представлені результати спектрофотометричного дослідження розчинів *n*-Bu₄NPic, Et₄NPic, СТАPic та CPPic в чистих та змішаних розчинниках. Визначено константу асоціації *n*-Bu₄NPic в суміші 25 % ацетону – 75 % *n*-бутилацетату ($\varepsilon_r = 9,07$), константу обміну між *n*-Bu₄NPic та *n*-NaDS в суміші 20 % 2-пропанола – 80 % толуола и константу зв'язування між HPic та міцелами NaDS у воді.

Для вивчення спектрів поглинання іонів Pic⁻ та іонних асоціатів Pic⁻ з алкіламонійними іонами *n*-Bu₄N⁺, Et₄N⁺, СТА⁺, СР⁺ обрали як чисті розчинники: ацетон, *n*-БА, 2-пропанол та 1-октанол, так й змішані: ацетон з *n*-БА, ацетон з *ізо*-БА, ацетон з *n*-гексаном, 2-пропанол з 1-октанолом, 2-пропанол з *n*-БА та 2-пропанол з толуолом. Характер спектрів поглинання *n*-Bu₄NPic та Et₄NPic в ацетоні ($\varepsilon_r = 20,56$) ідентичний спектрам іонів пікратів натрію та літію, що є в літературі. Розчини *n*-Bu₄NPic та Et₄NPic в ацетоні підпорядковуються закону Ламберта–Бугера–Бера, максимум поглинання приходить на 378 нм для обох солей, а E_{\max} дорівнює $(20,1 \pm 0,3) \times 10^3$ та $(19,9 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ відповідно. В 2-пропанолі значення λ_{\max}^{abs} *n*-Bu₄NPic дорівнює 362 нм, а величина $E_{\max} = (16,4 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, відхилення від

закону Бугера становять не більш ніж 4 % величини коефіцієнту молярного поглинання.

Спектри поглинання $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 5,10$) відрізняються по формі від спектрів в ацетоні та 2-пропанолі, з'являється вигин, $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 365\text{--}366$ нм, $E_{\text{max}} = (18,2 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Це зареєстровано спектри іонних асоціатів $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$. При плавному варіюванні складу змішаного розчинника ацетон – $n\text{-BA}$ при фіксованій концентрації $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ відбувається збільшення інтенсивності смуги поглинання та поступовий зсув $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ від 366 нм в суміші 3,6 % ацетону – 96,4 % $n\text{-BA}$ до 378 нм в чистому ацетоні, які обумовлені зміною ступіня дисоціації (рис. 6). Таке саме спостерігається з $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в сумішах 2-пропанол – 1-октанол та ацетон – $n\text{-гексан}$. Максимум поглинання в першому випадку зміщувався від 358 нм в суміші 3,8 % 2-пропанола – 96,2 % 1-октанолу до 362 нм в чистому 2-пропанолі, в другому – від 362 нм в суміші 10 % ацетону – 90 % $n\text{-гексану}$ до 376 нм в суміші 70 % ацетону – 30 % $n\text{-гексану}$. В 1-октанолі ($\varepsilon_r = 9,85$) в спектрі поглинання немає вигину в області 400–420 нм. Шляхом додавання до 2-пропанолу толуола або $n\text{-BA}$ отримали виразніший спектр асоціатів $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ завдяки зниженню ДП розчинника. Зміни в спектрах поглинання $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ при варіюванні складу розчинника ідентичні змінам, що відбуваються в спектрах поглинання $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ (рис. 6). Вид спектральних кривих STAPic , CPPic в сумішах ацетон – $n\text{-гексан}$ аналогічний виду кривих $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$.

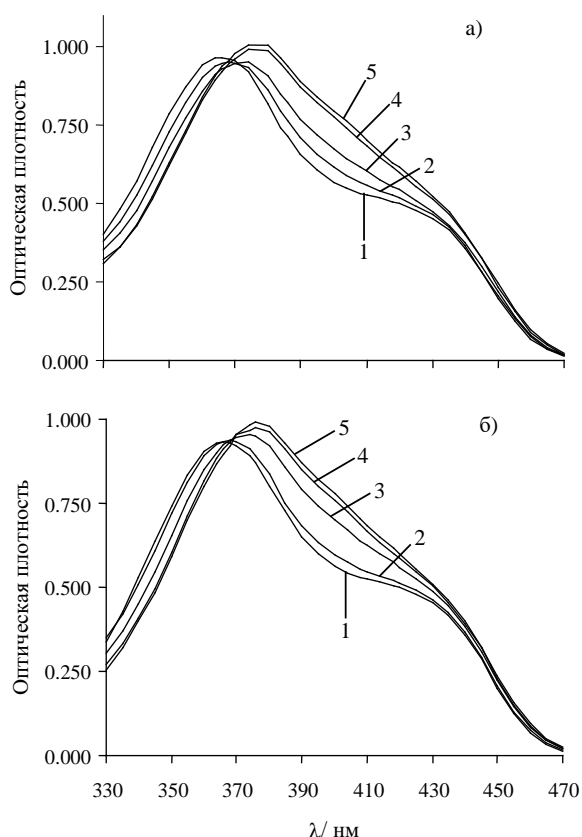


Рис. 6. Спектри поглинання $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ (а) та $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ (б) в сумішах ацетон – $n\text{-BA}$ при 18–20 °С ($c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$), ω (мас.), % ацетона: 1 – 3,6 %; 2 – 10 %; 3 – 25 %; 4 – 50 %; 5 – 100 %.

Для визначення константи асоціації іонів $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ та Pic^- підбирали склад змішаного розчинника, в якому при зміні концентрації солі найбільш імовірно існування одночасно як вільних іонів, так і іонних пар. Для цього на прикладі $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ при фіксованому складі розчинника вимірювали спектри поглинання розчинів з різною концентрацією солі. В суміші 25 % (мас.) ацетону – 75 % $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 9,07$) розділення спектрів $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ виявилось достатнім для оцінки константи асоціації K_{ass} .

Спектрофотометричне визначення величини K_{ass} здійснювали за стандартною методикою. Із можливих рівноваг враховували тільки утворення іонних пар (рівн. 2). Термодинамічну константу

асоціації обчислювали, ґрунтуючись на законі Ламберта–Бугера–Бера, рівнянні Оствальда та другому наближенні Дебая–Хюккеля для коефіцієнтів активності:

$$\lg K_{ass} = \lg \left(\frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} \right) + \frac{2A\sqrt{\alpha c}}{1+BR\sqrt{\alpha c}}. \quad (6)$$

При розрахунках зробили припущення, що коефіцієнти активності іонних пар дорівнюють одиниці: $f_{ass} \cong 1$. Спектри поглинання вимірювали для розчинів *n*-Bu₄NPic в інтервалі концентрацій від $c = 4 \times 10^{-6}$ до $c = 8 \times 10^{-4}$ М при 25,0 °С. Як аналітичні позиції використовували п'ять довжин хвиль в інтервалі $\lambda = 380 - 405$ нм. За спектр іонних асоціатів приймали спектр найбільш концентрованого розчину, за спектр вільних іонів – спектр найбільш розведеного. Значення $\lg K_{ass} = 4,0 \pm 0,2$ для *n*-Bu₄NPic, одержане спектрофотометричним методом, співпадає з кондуктометричним значенням $\lg K_{ass} = 4,00 \pm 0,03$. Для Et₄NPic в тому ж самому розчиннику отримали значення 4,41.

Вивчено вплив катіонів металів різної зарядності на спектр поглинання *n*-Bu₄NPic в двох змішаних розчинниках: 25 % ацетону – 75 % *n*-БА та 20 % 2-пропанолу – 80 % толуолу, а також вплив добавок різних ПАР на спектр поглинання пікринової кислоти в воді. Взаємодія катіонів металів з іоном пікрату в вивчених розчинниках призводить до зсуву смуги поглинання ≥ 20 нм, в області 390–420 нм зв'являється другий максимум (рис. 7), характерний для іонних асоціатів. По ступіню дії на спектр пікрату катіони металів можна розташувати в наступні ряди:

в суміші 25 % (мас.) ацетону – 75 % *n*-БА



в суміші 20 % (мас.) 2-пропанолу – 80 % толуолу

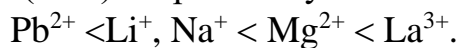


Рис. 7. Спектри поглинання *n*-Bu₄NPic ($c = 5,0 \times 10^{-4}$ М) в суміші 25 % (мас.) ацетону – 75 % *n*-БА із додаванням деяких солей при 18-24 °С: 1 – без додавання;

а) 2 – $c(\text{LiClO}_4) = 1,3 \times 10^{-3}$ М;

3 – $c(\text{NaClO}_4) = 1,2 \times 10^{-3}$ М;

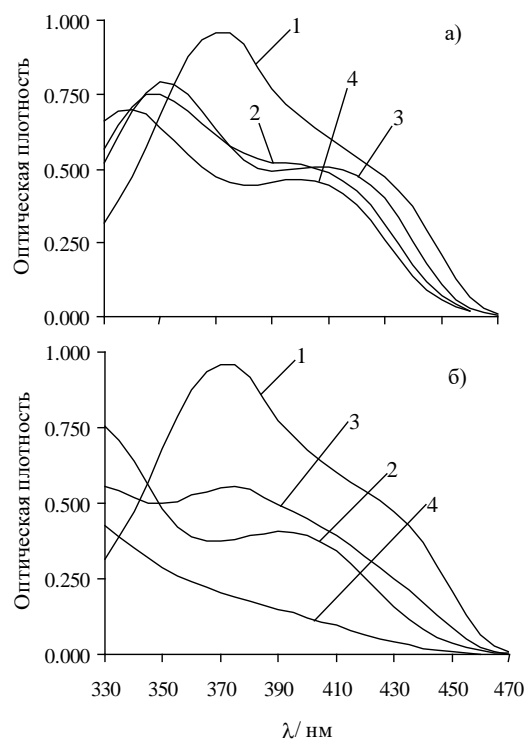
4 – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 2,8 \times 10^{-3}$ М;

б) 2 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2,6 \times 10^{-3}$ М;

3 – $c(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3) = 1,6 \times 10^{-3}$ М;

4 – $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 1,5 \times 10^{-3}$ М.

В суміші 20 % 2-пропанолу – 80 % толуолу ($\epsilon_r = 3,59$) визначена константа обміну $K_{обм.}$ між асоціатами *n*-Bu₄N⁺Pic[−] та *n*-додецилсульфату натрію (*n*-DSNa). За спектр іонного асоціату *n*-Bu₄NPic приймали спектр



розчина, в якому немає NaDS, а за спектр іонного асоціату NaPic – усереднений спектр розчинів в умовах надлишків NaDS. Константа обміну складає $K_{обм.} = 0,74 \pm 0,14$. Ймовірно, що процес сольового обміну є домінуючим.

Додавання іонів пікрату до міцелярних розчинів аніонних ПАР (*n*-DSNa, (DS)₂Mg) не викликає видимих змін в спектрі поглинання, навпаки, введення пікрату в міцелярні розчини катіонних ПАР призводить до появи другого максимуму поглинання, характерного для іонних асоціатів. Зв'язування іонів пікрату з поверхнею міцел *n*-DSNa не відбувається.

П'ятий розділ присвячено визначенню константи асоціації пікрату калію в суміші 50 % (мас.) ацетону – 50 % *n*-бутилацетату ($\epsilon_r = 12,64$) спектрофотометричним та кондуктометричним методами.

Для визначення константи асоціації пікрату калію двома методами обрали суміш розчинників, де існування іонних трійників мало ймовірно, і в той же час асоціація іонів достатньо проявляється в спектрах. При виборі складу розчинників використовували той же підхід, як й з *n*-Bu₄NPic. Спочатку обробку кондуктометричних даних проводили за моделлю 1–1-асоціації, потім із урахуванням можливого утворення іонних трійників. В першому випадку отримали такі дані: $\lg K_{ass} = 3,88 \pm 0,04$, $\Lambda_0 = 112 \pm 3$ См·см²·моль⁻¹, $R = 0,96 \pm 0,2$ нм, в другому: $\lg K_{ass} = 3,92 \pm 0,02$, $\Lambda_0 = 113,6 \pm 1,5$ См·см²·моль⁻¹, $R = 0,96$ нм $\lg K_T = 1,7 \pm 0,2$, $\Lambda_0^T = 78,8$ См·см²·моль⁻¹. Як свідчать одержані дані, для пікрату калію в суміші 50 % (мас.) ацетону – 50 % *n*-БА ($\epsilon_r = 12,64$) кондуктометричні дані можливо успішно описати, використовуючи тільки модель 1 – 1-асоціації.

Методика спектрофотометричного визначення константи асоціації була така ж сама, як й для *n*-Bu₄NPic. Із можливих рівноваг враховували лише утворення іонних пар, тому що кондуктометричні дані показали, що ця рівновага є домінуючею. Одержані значення $\lg K_{ass}$ знаходяться в межах 4,17–4,25. Однак оцінки похибки апроксимації дають значення $\lg K_{ass} = 4,2 \pm 0,3$.

Константи асоціації іонів пікрату та калію в суміші 50 % (мас.) ацетону – 50 % *n*-БА, одержані спектрофотометричним та кондуктометричним методами, в межах похибки збігаються, хоча невизначеність константи, знайденої спектрофотометрично, помітно більша.

Одержані значення коефіцієнтів молярного поглинання іонних асоціатів *n*-Bu₄N⁺Pic⁻ та K⁺Pic⁻ в вивченному розчиннику відрізняються, що узгоджується з уявленнями про сильніші взаємодії іона пікрату з іоном металу.

Додаток А містить літературні значення констант асоціації та граничної молярної електропровідності електроліту деяких пікратів в різних розчинниках.

Додатки Б и В містять експериментальні дані молярної електропровідності, оптичної густини (або коефіцієнтів молярного поглинання) розчинів досліджених пікратів і пікринової кислоти в чистих та змішаних розчинниках.

ВИСНОВКИ

З використанням кондуктометричного та спектрофотометричного методів розвинуто підхід до моделювання іонних рівноваг іонофорів в апротонних

середовищах із середньою та низькою відносною діелектричною проникністю (ϵ_r) на прикладі пікрату тетра-*n*-бутиламонію та інших пікратів, для яких специфічні взаємодії зведено до мінімуму. Застосування бінарних сумішей зі значенням ϵ_r , що поступово змінюються, а також ізов'язкісних розчинників дозволило розробити методологію побудування моделі рівноваг, поєднавши підхід Ходжо з рівнянням Лі–Уітона для обробки кондуктометричних даних.

1. На прикладі пікрату тетра-*n*-бутиламонію в системах ацетон – *n*-бутилацетат і ацетон – *n*-гексан в інтервалі ϵ_r від 20,56 до 5,10 та концентрацій від $0,3 \times 10^{-4}$ до $7,8 \times 10^{-2}$ М реалізовано модель опису іонних рівноваг, яка дозволяє навіть у відсутності мінімуму на фореограмі в розчинниках із $\epsilon_r < 7$ виявляти утворення не тільки іонних пар, але й іонних трійників. Згідно із запропонованою моделлю, утворення трійників стає помітним при концентраціях вище, ніж це передбачається за критерієм Фуосса.
2. Варіювання складу змішаного розчинника вказує на зниження добутку Вальдена при $\epsilon_r < 7$. Ще наочніше це демонструє залежність граничної молярної електропровідності електроліту (Λ_0) від ϵ_r в бінарній суміші розчинників з близькими значеннями в'язкості. У такий спосіб доведено неправомірність використання правила Вальдена в розчинниках із низькою діелектричною проникністю.
3. Запропоновано та апробовано спосіб додаткової перевірки правильності значення константи 1 – 1-асоціації, розрахованого при низьких значеннях ϵ_r сумісно з іншими параметрами (Λ_0 , константи утворення трійників та квадруполь). Цей метод полягає в екстраполяції в межах бінарної системи розчинників залежності $\lg K_{ass} = f(\epsilon_r^{-1})$, лінійної в області домінування даної рівноваги, до низьких значень ϵ_r .
4. Фореограми пікратів інших катіонів (тетраетил- та цетилтриметиламонію, а також *N*-цетилпіридинію) вже при $\epsilon_r = 8,6$ описуються майже однаково успішно як із урахуванням іонних трійників, так і без них.
5. Зсув смуги поглинання іона пікрату в органічних розчинниках (сумішах ацетону з *n*-бутилацетатом, 2-пропанолу з толуолом, в *n*-бутанолі) під дією катіонів металів, особливо багатозарядних, становить 20 та більш нанометрів, причому зв'являється другий максимум, характерний для іонних асоціатів. При взаємодії ж із такою сильною кислотою Л'юїса, як іон торію (IV), смуга поглинання повністю зміщується в короткохвильову область, нагадуючи спектр пікринової кислоти.
6. За умови достатнього розділення смуг поглинання іонів та іонних асоціатів спостерігається збіг значень K_{ass} , одержаних за допомогою спектрофотометрії для пікрату тетра-*n*-бутиламонію в суміші 25 (мас.) % ацетону – 75 (мас.) % *n*-бутилацетату ($\epsilon_r = 9,07$) та пікрату калію в суміші 50 (мас.) % ацетону – 50 (мас.) % *n*-бутилацетату ($\epsilon_r = 12,54$) зі значеннями, знайденими кондуктометричним методом.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ПРАЦЯХ

1. К вопросу об изменчивости электронного спектра поглощения пикрата в средах средней и низкой полярности / Н.О. Мchedlov-Петросян, **И.Н. Пальваль**, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь // Вестник Харьковского национального университета. – 2002. – № 549. – Химия. – Вып. 8(31). – С. 98–107.

Особистий внесок здобувача: дослідження спектрофотометричним методом впливу добавок солей металів на електронний спектр $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в суміші 20 % пропанолу-2 – 80 % толуолу, визначення константи обміну між $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ та NaDS в цій суміші, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

2. К вопросу о диссоциации пикрата тетра- n -бутиламмония в органических растворителях. Кондуктометрия в n -бутилацетате / **И.Н. Пальваль**, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь, О.Н. Калугин, Н.О. Мchedlov-Петросян // Вестник Харьковского национального университета. – 2002. – № 573. – Химия. – Вып. 9(32). – С. 162–169.

Особистий внесок здобувача: кондуктометричне дослідження іонних рівноваг $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в n -бутилацетаті, обговорення результатів та написання статті.

3. Association of the picrate ion with cations of various nature in solvents of medium and low relative permittivity. An UV/Vis spectroscopic and conductometric study / N.O. Mchedlov-Petrossyan, **I.N. Palval**, A.V. Lebed, E.M. Nikiforova // Journal of Molecular Liquids. – 2009. – V. 145, № 3. – P. 158–166.

Особистий внесок здобувача: визначення констант іонних рівноваг $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в n -бутилацетаті та його сумішах з ацетоном спектрофотометричним та кондуктометричним методами, дослідження впливу добавок солей металів на електронний спектр $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в суміші 25 % ацетону – 75 % n -бутилацетату, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

4. **Пальваль И.Н.** Ассоциация ионов пикрата и калия в апротонном растворителе: исследование методами кондуктометрии и спектрофотометрии / **И.Н. Пальваль**, - Н.О. Мchedlov-Петросян, А.В. Лебедь // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 895. – Хімія. – Вип. 18(41). – С. 187–197.

Особистий внесок здобувача: експериментальне визначення констант асоціації KPic в суміші 50 % ацетону – 50 % n -бутилацетату кондуктометричним та спектрофотометричним методами; обговорення результатів та написання статті.

5. **Palval I.N.** Association and transport properties in solvents of medium and low relative permittivity: Quaternary ammonium picrates in acetone – n -hexane mixed solvents / **I.N. Palval**, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossyan // Journal of Molecular Liquids. – 2011. – V. 158, №1. – P. 33–37.

Особистий внесок здобувача: кондуктометричне дослідження іонних рівноваг $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в сумішах ацетону з n -гексаном, Et_4NPic , CPrPic , CTAPic в суміші 50 % ацетону – 50 % n -гексану, обговорення результатів та написання статті.

6. Lebed A.V. The comparison of the dissociation constants of ionophores in solutions as obtained by conductometric and spectrophotometric methods / A.V. Lebed, **I.N. Palval**, N.O. Mchedlov-Petrossyan. // Journal of Molecular Liquids. – 2014. – V. 200, Part B. – P.136–138.

Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, обговорення та підготовка тексту статті.

7. Диссоциация пикратов тетраалкиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / **И.Н. Пальваль**, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь,

Н.О. Мchedlov-Petrosyan // Сучасні проблеми хімії: III Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 16–17 травня 2002 р. : тези доп. – Київ, 2002. – С. 160–161.

Особистий внесок здобувача: спектрофотометричне дослідження поведінки n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в ацетоні, n -бутилацетаті, пропанолі-2, октанолі-1, а також в сумішах ацетону з n -бутилацетатом, ацетону з ізо-бутилацетатом, пропанолу-2 з октанолом-1, пропанолу-2 з толуолом, пропанолу-2 з n -бутилацетатом, визначення констант асоціації n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в деяких із досліджуваних розчинників спектрофотометричним і кондуктометричним методами, підготовка стендової доповіді.

8. **Пальваль І.Н.** Диссоциация пикратов тетраалкиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / **И.Н. Пальваль** // Современные вопросы материаловедения: I Регион. конф. мол. ученых, 27–29 мая 2002 г. : тезисы докл. – Харьков, 2002. – С. 26.

Особистий внесок здобувача: спектрофотометричне дослідження поведінки n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в деяких індивідуальних і змішаних розчинниках, визначення констант асоціації n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в деяких із них спектрофотометричним і кондуктометричним методами; доповідь.

9. **Пальваль І.Н.** Изменение электронного спектра поглощения пикрата в средах средней и низкой полярности / **И.Н. Пальваль**, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь // Сучасні проблеми хімії: IV Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 21–22 травня 2003 р. : тези доп. – Київ, 2003. – С. 159.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження методом спектрофотометрії впливу добавок солей металів на електронний спектр n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в сумішах 20 % пропанолу-2 – 80 % толуолу та 25 % ацетону – 75 % n -бутилацетату, визначення константи обміну між n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ та NaDS в суміші 20 % пропанолу-2 – 80 % толуолу.

10. **Пальваль І.Н.** Диссоциация пикрата тетра- n -бутиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / **И.Н. Пальваль**, А.В. Лебедь, В.Г. Панченко // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2006. – С. 195.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження іонних рівноваг n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в сумішах ацетону з n -гексаном спектрофотометричним та кондуктометричним методами, визначення констант асоціації n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в деяких з цих сумішей кондуктометричним методом.

11. Ionic equilibrium in solvents with low relative permittivity: ion pairs, triplets, and quadrupoles formed by tetra- n -butylammonium picrate as studied by conductivity / **I.N. Palval**, A.V. Lebed, E.M. Nikiforova, V.G. Panchenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07): Internat. conf., 26-30 June 2007. : abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 302-304.

Особистий внесок здобувача: експериментальне визначення констант асоціації n - $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в n -бутилацетаті та його сумішах з ацетоном спектрофотометричним та кондуктометричним методами, підготовка стендової доповіді.

12. **Пальваль І.Н.** Ассоциация пикрата тетра- n -бутиламмония в смесях ацетон – n -гексан / **И.Н. Пальваль**, А.В. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Petrosyan // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Междунар. конф., 1–4 декабря 2009 г. : тезисы докл. – Харьков, 2009. – С.122.

Особистий внесок здобувача: експериментальне визначення констант асоціації n -Bu₄N⁺ в сумішах ацетону з n -гексаном кондуктометричним методом, підготовка стенової доповіді.

АНОТАЦІЯ

Пальваль І.М. Іонна асоціація пікратів з катіонами різної природи в розчинниках з низькою та середньою діелектричною проникністю. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2015.

Робота присвячена пошуку адекватних моделей опису іонних рівноваг за даними кондуктометрії в розчинах електролітів в апротонних середовищах із низькою та середньою діелектричною проникністю. Для вивчення обрано солі пікринової кислоти: пікрати тетра- n -бутиламонію, тетраетиламонію, цетилтриметиламонію, N -цетилпіридинія та калію. Як розчинники використано переважно суміші ацетону з n -бутилацетатом та n -гексаном.

На прикладі пікрату тетра- n -бутиламонію в системах ацетон– n -бутилацетат та ацетон– n -гексан в інтервалі ε_r від 20,56 до 4,99 та концентрацій від $0,3 \times 10^{-4}$ до $7,8 \times 10^{-2}$ М реалізована модель опису іонних рівноваг в розчинниках з $\varepsilon_r \leq 7$ із урахуванням утворення іонних трійників. У моделі для обробки даних кондуктометрії поєднано підхід Ходжо з рівнянням Лі–Уітона. Фореограми пікратів вивчених іонів при $\varepsilon_r = 8,8 - 9,1$ описуються майже однаково успішно як із урахуванням іонних трійників, так й без них.

Доведено зниження добутку Вальдена при варіюванні складу змішаного розчинника при $\varepsilon_r < 7$. Запропоновано засіб додаткової перевірки правильності значення константи асоціації при спільному розрахунку з іншими параметрами (гранична молярна електропровідність, константи утворення трійників та квадруполів) при низьких значеннях ε_r . Засіб полягає в екстраполяції в межах бінарної системи розчинників залежності $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$, лінійної в області домінування даної рівноваги, до низьких значень ε_r .

За допомогою методу спектрофотометрії в бінарних розчинниках із $\varepsilon_r = 9,07$ та 12,54 одержано константи асоціації іона пікрату з іонами K⁺ та n -Bu₄N⁺, які співпадають зі значеннями, знайденими кондуктометричним методом. Зсув змуги поглинання іона пікрату при асоціації з катіонами металів складає 20 та більш нанометрів, з'являється другий максимум, характерний для іонних асоціатів. За впливом неорганічних солей на зсув смуги поглинання іон пікрату катіони металів розташовуються в наступний ряд: Th⁴⁺ > La³⁺ > Mg²⁺ > Li⁺ > Na⁺ > Pb²⁺.

Ключові слова: іонна асоціація, пікрат тетра- n -бутиламонію, іонні пари, іонні трійники, кондуктометрія, спектрофотометрія, константа асоціації, гранична молярна електропровідність, діелектрична проникність.

АННОТАЦИЯ

Пальваль И.Н. Ионная ассоциация пикратов с катионами различной природы в растворителях с низкой и средней диэлектрической проницаемостью. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина. – Харьков, 2015.

Данная работа посвящена поиску наиболее адекватных моделей описания ионных равновесий на основании данных кондуктометрии в растворах электролитов в апротонных средах с низкой и средней диэлектрической проницаемостью. Для изучения выбраны соли пикриновой кислоты, ионы которых не способны к специфическим взаимодействиям, в основном – пикрат тетра-*n*-бутиламмония, а также пикраты тетраэтиламмония, цетилтриметиламмония, *N*-цетилпиридиния и калия. В качестве растворителей использованы смеси ацетона с *n*-бутилацетатом и *n*-гексаном, позволяющие плавно изменять значение относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r и вязкости. В отдельных случаях использованы другие электролиты и растворители.

На примере пикрата тетра-*n*-бутиламмония в системах ацетон–*n*-бутилацетат и ацетон–*n*-гексан в интервале ϵ_r от 20,56 до 4,99 и концентраций от $0,3 \times 10^{-4}$ до $7,8 \times 10^{-2}$ М реализована модель описания ионных равновесий, позволяющая в отсутствие минимума на фореограмме в растворителях с $\epsilon_r \leq 7$ обнаруживать образование не только ионных пар, но и ионных тройников. Фореограммы пикратов изученных ионов уже при $\epsilon_r = 8,8 - 9,1$ описываются практически одинаково успешно как с учетом ионных тройников, так и без них.

Согласно предложенной модели, образование тройников становится заметным при концентрациях бóльших, чем это предсказывается по критерию Фуосса. Применение бинарных смесей с переменной ϵ_r , а также изовязкостных растворителей позволило разработать методологию построения модели равновесий, совместив подход Ходжо с уравнением Ли–Уитона для обработки кондуктометрических данных.

Доказано снижение произведения Вальдена при варьировании состава смешанного растворителя при $\epsilon_r < 7$, что указывает на неправомерность использования правила Вальдена в малополярных растворителях.

Предложен способ дополнительной проверки правильности значения константы ассоциации при совместном расчете с другими параметрами (предельная молярная электропроводность, константы образования тройников и квадрупольей) при низких значениях ϵ_r . Способ заключается в экстраполяции в пределах бинарной системы растворителей зависимости $\lg K_{ass} = f(\epsilon_r^{-1})$, линейной в области доминирования данного равновесия, к низким значениям ϵ_r . Значение $\lg K_{ass} = 7,10 \pm 0,09$, найденное расчётным путём для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в *n*-бутилацетате ($\epsilon_r = 5,10$) при 25,0 °С, согласуется со значениями 6,94, 7,24 и 7,39, полученными при различных вариантах экстраполяции.

Несмотря на небольшие различия между спектрами свободных ионов и ионных ассоциатов иона пикрата с ионами K^+ и $n\text{-Bu}_4N^+$, константы ассоциации, полученные при помощи спектрофотометрического метода в смешанных растворителях с $\varepsilon_r = 9,07$ и $12,54$, совпадают со значениями, полученными кондуктометрически, хотя точность последних заметно выше.

Смещение полосы поглощения иона пикрата в изученных растворителях (смесях ацетона с n -бутилацетатом, 2-пропанола с толуолом, в n -бутаноле) при ассоциации с катионами металлов, особенно многозарядных, составляет 20 и более нанометров, появляется второй максимум, характерный для ионных ассоциатов. По влиянию неорганических солей на смещение полосы поглощения иона пикрата катионы металлов располагаются в следующий ряд: $Th^{4+} > La^{3+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > Pb^{2+}$; сравнительно слабое влияние ионов свинца можно отнести за счёт большого радиуса (120 пм, в то время как для Mg^{2+} : 66 пм). При этом эффект соли тория практически такой, как при протонировании аниона пикрата; влияние иона La^{3+} нивелируется при связывании его в комплексы с дициклогексил-18-краун-6 либо с ионами CH_3COO^- .

Ключевые слова: ионная ассоциация, пикрат тетра- n -бутиламмония, ионные пары, ионные тройники, кондуктометрия, спектрофотометрия, константа ассоциации, предельная молярная электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

Summary

Palval I. M. Ionic association of picrates with cations of different nature in solvent with low and medium dielectric permittivity. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.04. – physical chemistry. – Karazin National University of Kharkiv, Kharkiv, 2015.

The study has been devoted to the search of adequate models for describing ionic equilibria with the help of conductance in aprotic media with low and medium dielectric permittivity. The salts of the picric acid have been chosen for this research, namely, tetra- n -butyl, tetraethyl, cetyltrimethyl, N -cetylpyridinium, and potassium picrates. In the most cases, the mixtures of acetone with n -butylacetate and n -hexane have been used as solvents.

Using tetra- n -butylammonium picrate and acetone- n -butylacetate and acetone- n -hexane as examples of an electrolyte and solvents with ε_r of 20,56 to 4,99 respectively, the model was developed for describing ionic equilibrium within the concentration range of $0,3 \times 10^{-4}$ to $7,8 \times 10^{-2}$ M. This model unifies the approach by Hojo and the Lee–Wheaton equation. At $\varepsilon_r \leq 7$, the existence of ionic triplets is necessary for adequate description of the equilibria, whereas the phoreograms at $\varepsilon_r = 8,8 - 9,1$ may be interpreted practically equal either with taking into the consideration the ionic triplets or without them.

On the drop of the polarity up to $\varepsilon_r < 7$, the decrease in the Walden product has been revealed. For media with low ε_r values, a procedure for additional checking of the correctness of the joint calculation of the association constants of ion pairs, triplets, quadruples, and limiting conductivities has been developed. The approach consists in the

extrapolation of the linear dependence $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ in the given binary mixtures to the low ε_r values.

In binary mixed solvents with $\varepsilon_r = 9,07$ and $12,54$, the association constants of picrates with the cations K^+ and $n\text{-Bu}_4N^+$ have been estimated via the spectrophotometric method. These values coincide with those determined by conductance. The shift of the absorption band of the picrate anion originating from the association with metal cations makes up 20 nm or even more, and a new maximum, typical for ionic associates, appears. According to the influence of the inorganic salts upon the band position of picrates, the cations may be arranged in the following sequence: $\text{Th}^{4+} > \text{La}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Pb}^{2+}$.

Key words: ionic association, tetra-*n*-butylammonium picrate, ionic pairs, ionic triplets, conductivity, spectrophotometry, association constant, limiting molar conductivity, dielectric permittivity.